

ANTIFOULING AGENT

Patent number: JP2004051879
Publication date: 2004-02-19
Inventor: MATSUZAKI SUSUMU; SHIMIZU KUNIO
Applicant: DAINIPPON INK & CHEMICALS
Classification:
- international: *C09D5/02; C09D7/12; C09D201/00; C09K3/00; D06M11/79; D06M13/02; D06M15/263; D06N7/00; D21H19/40; D21H19/42; D21H19/58; C09D5/02; C09D7/12; C09D201/00; C09K3/00; D06M11/00; D06M13/00; D06M15/21; D06N7/00; D21H19/00; (IPC1-7): D06N7/00; D21H19/40; D21H19/42; D21H19/58; C09K3/00; C09D5/02; C09D7/12; C09D201/00; D06M11/79; D06M13/02; D06M15/263*
- european:
Application number: JP20020213849 20020723
Priority number(s): JP20020213849 20020723

Report a data error here

Abstract of JP2004051879

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an antifouling agent imparting a substrate with antifouling property by coating or impregnation and free from blocking and surface tackiness of the substrate even by contacting with a material containing a plasticizer.

SOLUTION: The antifouling agent at least contains (1) a synthetic resin emulsion, (2) a wax having a melting point of 53-65[deg.]C and (3) an inorganic filler having an average particle diameter of 1-20[μ]m and containing silica (4) as an essential component. The amount of the wax (2) is 3-50 pts. wt. in solid basis and the amount of the inorganic filler (3) is 5-200 pts. wt. based on 100 pts. wt. of the solid component of the synthetic resin emulsion (1) having an acid value of 0-150 mgKOH, and the silica content in the inorganic filler (3) is 1-30 wt. %.

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-51879

(P2004-51879A)

(43) 公開日 平成16年2月19日(2004.2.19)

| | | |
|--------------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
| C09K 3/00 | C09K 3/00 112F | 4F055 |
| C09D 5/02 | C09D 5/02 | 4J038 |
| C09D 7/12 | C09D 7/12 | 4L031 |
| C09D 201/00 | C09D 201/00 | 4L033 |
| D06M 11/79 | D06M 13/02 | 4L055 |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-213849 (P2002-213849) | (71) 出願人 | 000002886 |
| (22) 出願日 | 平成14年7月23日 (2002.7.23) | | 大日本インキ化学工業株式会社 |
| | | | 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 |
| | | (74) 代理人 | 100088764 |
| | | | 弁理士 高橋 勝利 |
| | | (72) 発明者 | 松崎 進 |
| | | | 大阪府泉大津市神明町6-8 レストハイ |
| | | | ツ神明B棟102号 |
| | | (72) 発明者 | 清水 邦夫 |
| | | | 石川県能美郡辰口町徳久ナ11 |
| | | Fターム(参考) | 4F055 AA17 BA12 CA16 EA26 FA04 |
| | | | FA39 FA40 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 防汚加工剤

(57) 【要約】

【課題】 基材への塗工又は含浸によって防汚性能を付与することができ、その後の可塑剤を含む製品との接触によりブロッキングや表面タックを起こさない防汚加工剤を提供する。

【解決手段】 少なくとも、合成樹脂エマルジョン(1)と、融点が53～65℃のワックス(2)と、シリカ(4)を必須とする平均粒子径が1～20μmの無機系充填剤(3)からなる防汚加工剤であり、酸価が0～150mg KOH/gである合成樹脂エマルジョン(1)の固形分100重量部に対し、ワックス(2)が固形分で3～50重量部であり、無機系充填剤(3)が5～200重量部であり、且つ無機系充填剤(3)中のシリカ含有率が1～30重量%である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

少なくとも、合成樹脂エマルジョン（１）と、融点が $53\sim 65^{\circ}\text{C}$ のワックス（２）と、湿式法により得られる合成シリカ（４）を必須とする平均粒子径が $1\sim 20\ \mu\text{m}$ の無機系充填剤（３）からなる防汚加工剤であり、酸価が $0\sim 150\text{mg KOH/g}$ である該合成樹脂エマルジョン（１）の固形分 100 重量部に対し、該ワックス（２）が固形分で $3\sim 50$ 重量部であり、該無機系充填剤（３）が $5\sim 200$ 重量部であり、且つ無機系充填剤（３）中の湿式法により得られる合成シリカ（４）の含有率が $1\sim 30$ 重量％であることを特徴とする防汚加工剤。

【請求項 2】

湿式法により得られる合成シリカ（４）が、ゲルタイプ又は沈降タイプの製法で得られる合成シリカである請求項 1 記載の防汚加工剤。

【請求項 3】

湿式法により得られる合成シリカ（４）の平均粒子径が、 $1\sim 10\ \mu\text{m}$ である請求項 1 又は 2 記載の防汚加工剤。

【請求項 4】

湿式法により得られる合成シリカ（４）の粒子表面が、表面処理を施されたものである請求項 1～3 の何れか一項に記載の防汚加工剤。

【請求項 5】

合成樹脂エマルジョン（１）の合成樹脂のガラス転移温度が $-20\sim 60^{\circ}\text{C}$ である請求項 1～4 の何れか一項に記載の防汚加工剤。

【請求項 6】

ワックス（２）が、ノルマルパラフィンワックスを 90 重量％以上含むパラフィンワックスである請求項 1～5 の何れか一項に記載の防汚加工剤。

【請求項 7】

無機系充填剤（３）が湿式法により得られる合成シリカを必須成分とし、更に、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、クレー、タルク、カオリンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上を含む請求項 1～6 の何れか一項に記載の防汚加工剤。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、防汚加工剤に関する。更に詳しくは、基材に塗工または含浸、スプレーなどすることによって、防汚性を有する層を形成させる防汚加工用組成物に関するものであり、特に不織布や建材用紙、壁紙などの内装材の表面に処理することにより、汚れにくい内装材の製造に適用されるものである。

【0002】**【従来の技術】**

従来、基材の防汚性を得る手段として、基材の表面に耐汚染性のある樹脂を塗工することにより防汚性を得る方法が用いられてきている。例えば、フロロアルキル基をポリシロキサン類に導入したフルオロシリコンオリゴマーは、優れた撥水撥油性、防汚性を有しているため、合成樹脂エマルジョンと組み合わせて、各種製品の撥水撥油性・防汚付与剤などに利用されているが、これらのフッ素系塗工剤は、透湿性を有するために、防湿性が得られなかったり、浸透性の高い汚染物質による長時間の汚染に対して、汚染を受けやすいという欠点があった。

【0003】

また、フルオロアルキル基を含有する重合可能な化合物、例えば、フルオロアルキル基含有エチレン性不飽和単量体を主構成単位としてなるフッ素系ビニル系重合体や塩化ビニリデン、塩化ビニルなどの化合物を共重合させたポリマーやオリゴマーが知られているが、これらのフルオロアルキル基含有共重合体はエマルジョンとして利用する時に種々の要因により沈降しやすかったり、エマルジョンの機械的安定性や長期保存安定性が悪いなどの

10

20

30

40

50

欠点があった。

【0004】

更に、基材の防汚性を得る手段として、合成樹脂エマルジョンとワックスと無機系充填剤からなる防汚加工剤（特開2001-254069号公報）が提案されている。かかる発明で使用されている二酸化ケイ素は該公報に記載の如く、艶消し性の付与を目的に用いられている。しかしながら、これら防汚加工剤は、加工後の表面に塩化ビニルや他のプラスチック製品と接触した場合、使用されている可塑剤の影響によりブロッキングを起こし接着したり、表面にタックが発生するなどの問題を生じる場合があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、基材への塗工又は含浸、スプレーなどの方法によって防汚性能を付与することができ、その後の可塑剤を含む製品との接触によりブロッキングや表面にタックを起こさない防汚加工剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、合成樹脂エマルジョンと、パラフィンワックスと、湿式法により得られる合成シリカを特定の割合で混合した無機系充填剤とからなる防汚加工剤を基材に塗工することにより、防汚性能を付与でき、可塑剤を含む他のプラスチック製品との接触によるブロッキングや表面のタックの発生を防止出来ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

即ち、本発明は、少なくとも、合成樹脂エマルジョン（1）と、融点が53～65℃のワックス（2）と、湿式法により得られる合成シリカ（4）を必須とする平均粒子径が1～20μmの無機系充填剤（3）からなる防汚加工剤であり、酸価が0～150mg KOH/gである該合成樹脂エマルジョン（1）の固形分100重量部に対し、該ワックス（2）が固形分で3～50重量部であり、該無機系充填剤（3）が5～200重量部であり、且つ無機系充填剤（3）中の湿式法により得られる合成シリカ（4）の含有率が1～30重量％であることを特徴とする防汚加工剤を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明を実施するにあたり、必要な事項を具体的に以下に述べる。

【0009】

本発明の防汚加工剤は、少なくとも、合成樹脂エマルジョン（1）と、ワックス（2）と、湿式法により得られる合成シリカ（4）を必須とする無機系充填剤（3）からなる防汚加工剤である。

【0010】

本発明で使用する合成樹脂エマルジョン（1）は、エチレン性不飽和単量体を複数組み合わせて乳化重合することにより製造される。該エチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、メタクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、などで例示されるアクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステル、1，2-ブタジエン、1，3-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の脂肪族共役ジエン単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、2，4-ジブromosチレン等で示されるエチレン性不飽和芳香族単量体；アクリロニトリル、メタクロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸およびその無水物、フマル酸、イタコン酸並びに、不飽和ジカルボン酸モノアルキルエステル、例えば、マレイン酸モノメチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸モノノルマルブチル等のエチレン性不飽和カルボン酸、酢酸ビニル、プロピオ

10

20

30

40

50

ン酸ビニル等の如きビニルエステル、塩化ビニリデン臭化ビニリデン等の如き、ビニリデンハライド、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシルエチル等の如きエチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシルアルキルエステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等の如きエチレン性不飽和カルボン酸のグリシジルエステルおよび、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のラジカル重合可能な単量体等が挙げられる。これらのエチレン性不飽和単量体の中でも、アクリル酸2-エチルヘキシルを使用することが防汚性の点で好ましい。

【0011】

合成樹脂エマルジョン(1)を得るために乳化重合を行う際に用いる乳化剤としては、一般に市販されている陰イオン性界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両イオン界面活性剤などを挙げることができる。これらの中で、防湿性をより高めるためには反応性乳化剤を用いることが好ましい。この反応性乳化剤を用いることにより、ソープフリー型のエマルジョンが得られる。反応性乳化剤としては、例えばスチレンスルホン酸ソーダ、ビニルスルホン酸ソーダ、ビニルスルホン酸ソーダ、各種エチレン性不飽和基などを有する乳化剤などを挙げることができる。この中でも、特開昭58-203960号公報で示される化合物が最も好ましい。

【0012】

また、本発明で使用可能な合成樹脂エマルジョン(1)としては、乳化剤を使用せず、合成ゴムラテックス、又は合成樹脂エマルジョンの樹脂にカルボキシル基、スルホン酸基等の陰イオン性基、第4級アンモニウム塩基等の陽イオン性基、エチレンオキサイド鎖等の非イオン性の官能基を含ませた自己乳化型のソープフリー型のエマルジョンを使用することもできる。

【0013】

また、合成樹脂エマルジョン(1)に乳化剤を使用する場合、ワックスエマルジョンとの相溶性の点から、乳化剤のイオン性、非イオン性を一致させることが好ましい。例えばワックスエマルジョンに陰イオン性界面活性剤を使用すれば合成樹脂エマルジョンも陰イオン性界面活性剤を使用したものが好ましい。

【0014】

前記乳化剤の使用量としては、特に制限はないが、合成ゴムラテックス、又は合成樹脂エマルジョン(1)の固形分換算で100重量部に対して、0.1~3重量部の範囲で用いることが好ましい。乳化剤にかかる範囲で用いることにより、優れた防汚性と乳化性能を発揮することが出来る。

【0015】

本発明で使用する合成樹脂エマルジョン(1)の製造法としては、例えば、前記した単量体の混合物を、フリーラジカル発生触媒の存在下で、40~80℃でラジカル重合を行えばよい。フリーラジカル発生触媒としては、例えば過硫酸カリウム($K_2S_2O_8$)、過硫酸アンモニウム $[(NH_4)_2S_2O_8]$ 、過酸化水素等の水性触媒、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の油性触媒が挙げられる。また、ラジカル重合に通常用いられる添加剤、例えば、連鎖移動剤、エチレンジアミン四酢酸、pH調整のためのアルカリ性物質などを必要に応じて使用することができる。

【0016】

本発明で使用する合成樹脂エマルジョン(1)は、未反応モノマーの臭気を低減する等のために、例えば、ストリップング等の方法により必要とされる固形分含量に濃縮されて使用することが好ましい。

【0017】

本発明で使用する合成樹脂エマルジョン(1)の酸価は、0~150mg KOH/g(以下単位省略)の範囲であることが好ましい。合成樹脂エマルジョンの酸価にかかる範囲にあれば、該合成樹脂エマルジョンの安定性に優れる。

10

20

30

40

50

【0018】

本発明でいう酸価とは、重合体に含まれるカルボキシル基の量を表す数値であり、重合体1g中に含まれる遊離カルボキシル基を中和するために要する水酸化カリウムのmg数である。ガラス板上に3mlアプリーケーターを用いて試料を塗工し、常温で1時間乾燥して半乾きの被膜を作成後、得られた被膜をガラス板から剥がし、この被膜1gを精秤して、テトラヒドロフラン（THF）100gに溶解したものを測定用試料とした。測定方法は、水酸化カリウム水溶液による中和滴定法で行った。尚、THFに不溶の試料については、本方法での測定が不可能であるので、重合体製造時に使用したカルボキシル基含有単量体などの仕込量から求めた計算値を重合体の酸価として算出した。

【0019】

次いで、本発明で使用するワックス（2）は、特に限定されないが、石油から分離され、精製された結晶性パラフィンワックスが好ましい。パラフィンワックスは、主としてノルマルパラフィン、イソパラフィン、シクロパラフィン等の構造のものがあがるが、本発明で使用するワックス（2）は、ノルマルパラフィンを90重量%以上含み、イソパラフィンとシクロパラフィンが10重量%以下であるパラフィンワックスであることが、優れた防汚性が得られる点で好ましい。また、パラフィンの炭素原子数は、特に制限はないが、20～35のものが好ましい。

【0020】

また、本発明で使用するワックス（2）の融点は、本発明の目的である防汚性を維持するために、53～65℃の範囲であることが好ましい。ワックスの融点がかかる範囲にあれば、本発明の防汚加工剤を基材に塗布後乾燥工程において基材にしみ込むこともなく、ワックスが塗膜の表面に出て防汚性能を発揮し易く、好ましい。

【0021】

更に、本発明で使用するワックス（2）の分子量は、特に制限がないが、数平均分子量で330～480あることが優れた防汚性を得る上で好ましい。

【0022】

また、本発明において、ワックス（2）の使用量は、合成樹脂エマルジョン（1）の固形分100重量部に対し、該ワックスの固形分で3～50重量部であることが好ましい。ワックスの使用量がかかる範囲であれば、基材に浸透せずに皮膜を形成し、優れた防汚性能を得ることが出来る。

【0023】

本発明で使用するワックス（2）の形態としては、固形状、又はこの固形状のものを乳化分散したエマルジョン状のものが挙げられ、何れの形態のものも使用することができるが、中でも合成樹脂エマルジョン等との相溶性の点でエマルジョン状のものが好ましい。該パラフィンワックスエマルジョンと合成樹脂エマルジョンとの組み合わせ方法としては、パラフィンワックスエマルジョンを該合成樹脂エマルジョンに混合してもよいし、該パラフィンワックスエマルジョンの存在下で合成樹脂エマルジョン用単量体混合物を乳化重合してもよい。

【0024】

上記ワックスの乳化分散の際、乳化剤を使用することができる。その際に用いる乳化剤としては、一般に市販されている陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤などを使用することができる。

【0025】

本発明で使用可能なパラフィンワックスの市販品としては、特に限定しないが、例えば、115、120、125、130、135、140、150〔日本精蠟（株）製〕、EMUSTAR 0135、0136、0384〔日本精蠟（株）製〕などが挙げられる。

【0026】

更に、本発明の防汚加工剤は、無機系充填剤（3）を含有し、無機系充填剤の使用量は合成樹脂エマルジョン（1）の固形分100重量部に対し、好ましくは5～200重量部の範囲であり、より好ましくは20～120重量部の範囲である。無機系充填剤の使用量が

10

20

30

40

50

かかる範囲であれば、艶消し性、防汚性、皮膜形成性などに優れ、好ましい。

【0027】

その他パラフィンワックスと併用する必須成分としては、湿式法により得られる合成シリカ(4)が挙げられる。本発明の防汚加工剤での湿式法により得られる合成シリカ(4)の使用量は、無機系充填剤(3)中の湿式法により得られる合成シリカの含有率が1~30重量%の範囲であることが好ましい。

【0028】

本発明の防汚加工剤は、必須成分として、湿式法により得られる合成シリカ(4)を用いることが好ましい。

【0029】

合成シリカの製法は、湿式法として知られる方法により、珪酸ソーダと硫酸を混合し珪酸のゾルを生成し、このゾルを重合することで更に三次元的な凝集体を形成し、ゲル化が生じる。ゲルタイプとは、これにより得られるシリカを粉碎したものをいう。また、沈降タイプとは、この時の反応の条件を変更し凝集体の成長を止めると沈降することにより得られ、このシリカを粉碎したものを沈降タイプという。一方、乾式法として知られる方法により、四塩化珪素の燃焼加水分解により得られるシリカが乾式シリカである。

【0030】

本発明においては、樹脂成分の可塑剤によるブロッキング性やタック性を改良できる点で湿式法により得られる合成シリカ(4)であるゲルタイプ、および沈降タイプの合成シリカを使用することが好ましい。ゲルタイプのシリカは内部表面積と細孔容積が大きく、吸着性に優れ、また、沈降タイプのシリカは内部表面積が比較的小さいが高吸油性に優れる性質を持つ。これらの性質により、湿式法により得られる合成シリカ(4)を加工剤に添加し用いることで、加工後の表面に塩化ビニルやプラスチック製品が接触した際に、移行しうる可塑剤を吸着し、樹脂成分への移行を抑制できる点からゲルタイプや沈降タイプの合成シリカを使用することが特に好ましい。一方、乾式シリカは、粒子内部に隙間が無く、内部表面積を持たず、吸着性や吸油性に乏しく、加工剤に添加し用いても、加工後の表面に塩化ビニルやプラスチック製品が接触した際に、移行しうる可塑剤を吸着できず、樹脂成分への移行が起こり、ブロッキングやタックが発生し問題となりやすい。

【0031】

また、本発明で使用する湿式法により得られる合成シリカ(4)の平均粒子径は、好ましくは1~10 μ mの範囲である。合成シリカ(4)の平均粒子径がかかる範囲であれば、加工樹脂表面の合成シリカの分布が適度となり、可塑剤の吸着量が適量となり、加工後の表面に塩化ビニルやプラスチック製品が接触した際に、移行しうる可塑剤を吸着し、樹脂成分への移行を抑制でき、ブロッキングやタックを抑制する優れた効果が得られる。

【0032】

更に、本発明で使用する湿式法により得られる合成シリカ(4)は、防汚性の点から、その粒子表面が表面処理を施されたものが好ましい。表面処理方法は特に限定されるものではないが、シリカ表面の水酸基を有機ケイ素化合物やワックスなどの有機化合物やシランカップリング剤などの無機化合物との化学反応により疎水化を行う処理が挙げられる。

【0033】

本発明で使用する可能な湿式法により得られる合成シリカ(4)としては、例えば、サイリシア250N、350、446〔富士シリシア(株)製〕、C-402、C-484、P-707、P-802〔水澤化学工業(株)製〕、カープレックス#80(D)〔シオノギ製薬(株)製〕などが挙げられる。防汚性や耐可塑剤ブロッキング性の点から、表面処理を施したものがより好ましく、例えば、有機化合物(Wax)で表面処理を施したものとして446〔富士シリシア(株)製〕などが挙げられる。

【0034】

本発明では必須成分として湿式法により得られる合成シリカ(4)と、他の無機系充填剤(3)が用いられる。本発明で使用する可能な湿式法により得られる合成シリカ(4)以外の無機系充填剤(3)としては、特に制限されないが、例えば、炭酸カルシウム、水酸化ア

10

20

30

40

50

ルミニウム、酸化チタン、クレー、タルク、カオリン、雲母等から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。これらの中で、防汚性と艶消し性の付与に優れる点で炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、クレー、タルク、カオリンが好ましい。

【0035】

本発明で使用する無機系充填剤(3)の平均粒子径は、好ましくは $1\sim 20\mu\text{m}$ の範囲であり、より好ましくは $3\sim 15\mu\text{m}$ の範囲である。無機系充填剤の平均粒子径がかかる範囲であれば、流動性、成膜性、防汚性に優れる。

【0036】

本発明において、合成樹脂エマルジョン(1)の合成樹脂のガラス転移温度(T_g)は、 $-20\sim 60^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。合成樹脂エマルジョン(1)の合成樹脂の T_g がかかる範囲であれば、耐ブロッキング性、成膜性、割れ性などの特性に優れ、好ましい。

【0037】

本発明の防汚加工剤は、必要に応じて、合成樹脂エマルジョン(1)、ワックス(2)、無機系充填剤(3)及び湿式法により得られる合成シリカ(4)に加えて、分散剤、界面活性剤、増粘剤等の添加剤を本発明の効果を阻害しない範囲で添加することができる。

【0038】

該分散剤としては、例えば、高分子界面活性剤(例えば、ポリアクリル酸)やそのナトリウム塩及びアンモニウム塩、更にとりポリリン酸ソーダやヘキサメタリン酸ソーダなどが挙げられる。

【0039】

該界面活性剤としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダやジアルキルスルホコハク酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダなどが挙げられる。

【0040】

該増粘剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ塩及びアンモニウム塩などが挙げられる。

【0041】

本発明の防汚加工剤を、基材に、例えば、塗布又は含浸、スプレーなどの適当な手段により加工させることにより、防汚層が形成される。塗布又は含浸、スプレー加工などの方法として特に限定はしないが、グラビアなどの印刷機やバーコーター、ブレードコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、スクリーンコーター、カーテンコーターなどの各種コーターによる塗工方法や含浸機による含浸加工、スプレー加工で、加工した防汚層に欠陥ができにくい方法が好ましい。防汚層の加工量は固形分として好ましくは $1\sim 80\text{g}/\text{m}^2$ 、より好ましくは $5\sim 50\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0042】

本発明の防汚加工剤を使用する基材としては、例えば、紙、不織布や木質基材などが挙げられるが、上述の加工方法により防汚層が得られるものであれば、特に限定されるものではない。

【0043】

【実施例】

以下、本発明を実施例により、一層具体的に説明する。以下において、特に断らない限り、例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を表す。諸物性は以下に記載した方法により測定した。尚、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0044】

《合成例1》

攪拌装置を備えた重合容器に水110部、反応性乳化剤S-180〔不飽和アルキル硫酸塩、花王(株)製〕を1.5部、スチレン40部、2-エチルヘキシルアクリレート46部、メチルメタクリレート10部、アクリルアミド1部、メタアクリル酸3部を仕込み、攪拌を開始し、反応温度 80°C に昇温し、重合容器内温度が 80°C に達したとき、過硫酸ナトリウム0.25部を添加し、反応を開始させた。7時間後、重合率が98%に達した

とき、冷却を行なった。得られたエマルジョンの重合率は98.7%であった。次いで、25%アンモニア水でエマルジョンのpHを8.5に調整し、固形分45.5%の共重合体合成樹脂エマルジョン（以下EM-Aという）を得た。得られた合成樹脂エマルジョンの酸価は、およそ25mg KOH/g（以下単位略）であり、合成樹脂のTgは26℃であった。

【0045】

《合成例2》

攪拌装置を備えた重合容器に水110部、反応性乳化剤S-180〔不飽和アルキル硫酸塩、花王（株）製〕を1.5部、スチレン35部、2-エチルヘキシルアクリレート50部、メタアクリル酸15部を仕込み、攪拌を開始し、反応温度80℃に昇温し、重合容器内温度が80℃に達したとき、過硫酸ナトリウム0.25部を添加し、反応を開始させた。7時間後、重合率が98%に達したとき、冷却を行なった。得られたエマルジョンの重合率は98.9%であった。次いで、25%アンモニア水でエマルジョンのpHを6.5に調整し、固形分45.5%の共重合体合成樹脂エマルジョン（以下EM-Bという）を得た。得られた合成樹脂エマルジョンの酸価は、およそ100であり、合成樹脂のTgは24℃であった。

【0046】

《合成例3》

攪拌装置を備えた重合容器に水110部、パラフィンワックス（軟化点60℃）を表1に示す量で、反応性乳化剤S-180〔不飽和アルキル硫酸塩、花王（株）製〕を1.5部、スチレン51部、2-エチルヘキシルアクリレート46部、メタアクリル酸3部を仕込み、攪拌を開始し、反応温度80℃に昇温し、重合容器内温度が80℃に達したとき、過硫酸ナトリウム0.25部を添加し、反応を開始させた。7時間後、重合率が98%に達したとき、冷却を行なった。得られたエマルジョンの重合率は98.2%であった。次いで、25%アンモニア水でエマルジョンのpHを8.4に調整し、固形分45.8%の共重合体合成樹脂エマルジョン（以下EM-Cという）を得た。得られた合成樹脂エマルジョンの酸価は、およそ25であり、合成樹脂のTgは21℃であった。

【0047】

《合成例4》

攪拌装置を備えた耐圧重合容器に水120部、水酸化ナトリウム0.1部、反応性乳化剤S-180〔不飽和アルキル硫酸塩、花王（株）製〕を0.5部、エチレンジアミン四酢酸0.1部、スチレン60部、ブタジエン30部、メタアクリル酸10部、トードデシルメルカプタン0.5部を仕込み、攪拌を開始し、反応温度60℃に昇温し、重合容器内温度が60℃に達したとき、過硫酸アンモニウム0.1部を添加し、反応を開始させた。7時間後、重合率が98%に達したとき冷却を行なった。得られたラテックスは、重合率98.4%であった。次いで、25%アンモニア水でラテックスのpHを9.0に調整し、その後水蒸気蒸留によって乳化剤の含有量が1%以下の固形分50.1%のSBRラテックス（以下LX-Aという）を得た。得られた合成樹脂エマルジョンの酸価は、およそ75であり、合成樹脂のTgは27℃であった。

【0048】

《実施例1～9》

実施例1～9として、得られた合成樹脂エマルジョンとパラフィンワックス、無機充填剤（必須成分としてシリカを使用）を表1の通り配合し、以下の方法により本発明の防汚加工剤を得た。配合は、エマルジョンを容器中に秤量し、攪拌機により攪拌を行いながら、規定量に秤量されたパラフィンワックスエマルジョン、分散剤、消泡剤、ブロッキング防止剤を添加し、次いで湿式法により得られる合成シリカ、無機質充填剤を加え、十分に攪拌の後、分散し、レベリング剤、中和剤、増粘剤を加え、粘度約8000mPa・s（B型回転粘度計#3×12rpm、測定温度25℃）に調整した。

【0049】

《比較合成例1》

10

20

30

40

50

攪拌装置を備えた重合容器に水110部、反応性乳化剤S-180〔不飽和アルキル硫酸塩、花王（株）製〕を1.5部、スチレン50部、2-エチルヘキシルアクリレート25部、メタアクリル酸25部を仕込み、攪拌を開始し、反応温度80℃に昇温し、重合容器内温度が80℃に達したとき、過硫酸ナトリウム0.25部を添加し、反応を開始させた。7時間後、重合率が98%に達したとき、冷却を行なった。得られたエマルジョンの重合率は98.9%であった。次いで、25%アンモニア水でエマルジョンのpHを6.5に調整し、固形分45.5%の共重合体合成樹脂エマルジョン（以下EM-1という）を得た。得られた合成樹脂エマルジョンの酸価は、およそ180であり、合成樹脂のTgは62℃であった。

【0050】

尚、本発明に記載のガラス転移温度（Tg）は、以下の方法により測定し算出した値である。

重合体水性分散液を乾燥後の膜厚が0.5mmとなるようにガラス板に塗工し、40℃で8時間乾燥した後、ガラス板から剥離し、更に140℃で5分間乾燥したものを試料とし、直径5mm、深さ2mmのアルミニウム製円筒型セルに試料約10mgを秤取し、TAインスツルメント社製のDSC-2920モジュレイテッド型示差走査型熱量計を用い、-50℃から昇温速度20℃/分で150℃まで昇温した時の吸熱曲線を測定して決定した。

【0051】

《応用実施例1～9》

応用実施例1～9として、実施例1～9の防汚加工剤を加工基材に対して、マイヤーロットにより、表3に示した塗工量を塗工し、熱風乾燥機にて120℃で1分間乾燥し、防汚加工基材を得た。

【0052】

《比較例1～8》

比較例1～8として、実施例に示す配合方法により、表2に示す配合比で配合を実施し、組成物を得た。比較例としては、湿式法により得られる合成シリカを含まないもの（比1）、パラフィンワックスの比率が好ましい範囲を超えたもの（比2）、無機系充填剤（水酸化アルミ）の粒子径が好ましい範囲を超えたもの（比3）、無機系充填剤中の湿式法により得られる合成シリカの含有量が好ましい範囲を超えるもの（比4）、ワックスの種類が違ふもの（比5）、無機系充填剤を含まないもの（比6）、合成樹脂エマルジョンが好ましい範囲を超えるもの（比7）、乾式法により得られる合成シリカを使用したもの（比8）を示した。

【0053】

《応用比較例1～8》

応用比較例1～8として、比較例1～8の組成物を加工基材に対して、マイヤーロットにより、表4に示した塗工量を塗工し、熱風乾燥機にて120℃で1分間乾燥し、加工基材を得た。

【0054】

このようにして得られた樹脂加工基材について、下記の試験方法により、防汚性をはじめとする諸物性を測定評価した。表3と表4に測定の結果を示す。

【0055】

実施例1～9の本発明の防汚加工剤により得られた加工基材は、防汚性能に優れ、且つ、耐可塑剤性に優れる。

【0056】

〔耐可塑剤性の試験方法〕

市販の塩ビレザーと塗工面を貼り合わせ、50℃雰囲気下、2kg/cm²の圧力条件下に8時間放置後、更に室温で4日間放置し、ブロッキング性と、剥離した塗工面のタック性を、下記に従い指触評価する。

1) 表面タック

10

20

30

40

50

○：タック性無し。

×：タック性有り。

2) ブロッキング

○：ブロッキング性無し。

×：ブロッキング性有り。

【0057】

〔汚染性の試験方法〕

防汚加工剤により加工を施した基材の表面に各種汚れ（水性ペン、クレヨン、コーヒー、醤油）を塗布し、室温で24時間放置後、家庭用中性洗剤を水で2倍希釈した水溶液を含ませた脱脂綿でクレヨン及び水性ペンを拭き取った後、水により同様に拭き取りを行い、

10

コーヒー及び醤油については水のみで拭き取りを実施し、汚れを以下の基準に従い目視にて相対評価した。

5：完全に除去できる。

4：若干汚れが残るが、ほぼ除去できる。

3：半分程度の汚れは除去できる。

2：汚れが一部除去できる程度であり、殆ど汚れが残る。

1：全く除去できない。

【0058】

【表1】

20

| 表1：仕込組成 (重量部) | 実 施 例 | | | | | | | | |
|-------------------|-------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| 実施例の番号 | 実1 | 実2 | 実3 | 実4 | 実5 | 実6 | 実7 | 実8 | 実9 |
| EM-A | 100 | | | | | | 100 | | |
| EM-B | | 100 | | | | 100 | | 100 | |
| EM-C | | | 100 | | 100 | | | | |
| LX-A | | | | 100 | | | | | 100 |
| パラフィンワックス | 10 | 10 | 15 | 12 | 3 | 20 | 10 | 10 | 10 |
| 無機系充填剤量 | | | | | | | | | |
| 水酸化アルミニウム | 110 | 110 | | 110 | 115 | 95 | | 100 | |
| 炭酸カルシウム | | | 110 | | | | 100 | | 105 |
| 湿式シリカ446 | 10 | | 10 | 10 | 5 | 25 | | 20 | 15 |
| 湿式シリカ350 | | 10 | | | | | 20 | | |
| 無機系充填剤中のシリカ含有率(%) | 8.3 | 8.3 | 8.3 | 8.3 | 4.2 | 20.8 | 16.7 | 16.7 | 12.5 |

30

40

【0059】

表1に記載の仕込組成は以下の通りである。

50

パラフィンワックス：E-0136（融点60℃）、日本精蠟（株）製
 水酸化アルミニウム：B-103（平均粒子径8 μ m）、日本軽金属（株）製
 炭酸カルシウム：NS-200（平均粒子径3 μ m）、日東粉化（株）製
 湿式シリカ：446（平均粒子径4.5 μ m：Waxによる表面処理有り）、富士シリ
 アル化学（株）製
 湿式シリカ：350（平均粒子径4.5 μ m：表面処理無し）、富士シリアル化学（株）製

【0060】

【表2】

| 表2：仕込組成 (重量部) | 比較例 | | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| 比較例の番号 | 比1 | 比2 | 比3 | 比4 | 比5 | 比6 | 比7 | 比8 |
| EM-A | 100 | 100 | 100 | 100 | | | | 100 |
| EM-B | | | | | 100 | 100 | | |
| EM-1 | | | | | | | 100 | |
| パラフィンワックス | 10 | 60 | 10 | 10 | | 10 | 10 | 10 |
| P-ワックス | | | | | 10 | | | |
| 無機系充填剤量 | | | | | | | | |
| 水酸化アルミニウム B-103 | 120 | 120 | | 80 | 110 | | 110 | 110 |
| 水酸化アルミニウム B-53 | | | 120 | | | | | |
| 湿式シリカ446 | | | | 40 | 10 | | 10 | |
| 乾式シリカ SQ-H18 | | | | | | | | 10 |
| 無機系充填剤中 のシリカ含有率(%) | | | | 33.3 | 8.3 | | 8.3 | 8.3 |

【0061】

表2に記載の仕込組成は以下の通りである。

パラフィンワックス：EMUSTAR-0136（融点60℃）、日本精蠟（株）
 水酸化アルミニウム：B-103（平均粒子径8 μ m）、日本軽金属（株）
 水酸化アルミニウム：B-53（平均粒子径50 μ m）、日本軽金属（株）
 炭酸カルシウム：NS-200（平均粒子径3 μ m）、日東粉化（株）
 P-ワックス（ポリエチレンワックス）：PEM-17（融点103℃）、サンノブコ
 （株）
 湿式シリカ：446（平均粒子径4.5 μ m：Waxによる表面処理有り）、富士シリ
 アル化学（株）

乾式シリカ : SQ-H18 (平均粒子径 $1.8 \mu\text{m}$)、(株) イズミテック
 【0062】
 【表3】

| 表3 : 測定結果 | 応 用 実 施 例 | | | | | | | | |
|------------------------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 応用実施例の 番号 | 応用 実1 | 応用 実2 | 応用 実3 | 応用 実4 | 応用 実5 | 応用 実6 | 応用 実7 | 応用 実8 | 応用 実9 |
| 塗工量(g/m^2) | 28.3 | 26.6 | 25.3 | 27.6 | 30.6 | 27.5 | 27.4 | 29.1 | 26.2 |
| 耐可塑剤性 | | | | | | | | | |
| 表面クック | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| フロッキング | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 汚染性 (級) | | | | | | | | | |
| 水性ペン | 4.5 | 4 | 4.5 | 4 | 4 | 4.5 | 4 | 4 | 4 |
| クレヨン | 4.5 | 4 | 4.5 | 4 | 4.5 | 5 | 4 | 4 | 4 |
| コーヒー | 4.5 | 4 | 4.5 | 4 | 4 | 4.5 | 4 | 4 | 4 |
| しょうゆ | 5 | 4.5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4.5 | 5 |

【0063】
 【表4】

10

20

30

| 表 4 : 測定結果 | 応 用 比 較 例 | | | | | | | |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 応用比較例の 番号 | 応用 比 1 | 応用 比 2 | 応用 比 3 | 応用 比 4 | 応用 比 5 | 応用 比 6 | 応用 比 7 | 応用 比 8 |
| 塗工量(g/m ²) | 28.4 | 27.8 | 28.3 | 26.6 | 27.4 | 27.5 | 28.8 | 27.4 |
| 耐可塑剤性 | | | | | | | | |
| 表面タック | × | × | × | × | × | × | ○ | × |
| ブロッキング | × | × | × | × | × | × | ○ | × |
| 汚染性 (級) | | | | | | | | |
| 水性ペン | 4.5 | 4.5 | 3 | 3 | 2 | 4.5 | 2 | 3 |
| クレヨン | 5 | 4.5 | 3.5 | 3 | 2 | 5 | 2 | 4.5 |
| コーヒー | 4.5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 4.5 | 1.5 | 4 |
| しょうゆ | 5 | 5 | 3.5 | 3 | 1 | 5 | 2 | 5 |

10

20

【0064】

【発明の効果】

本発明の防汚加工剤を用いてなる加工基材は、防汚性能に優れているとともに、塩ビレザーなどのプラスチック製品との接触に際し、表面のタック性がなく耐可塑剤性に優れ、加工基材として極めて有用である。

30

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

| | | | |
|------------|--------|---------|--------|
| D 0 6 M | 13/02 | D 0 6 M | 15/263 |
| D 0 6 M | 15/263 | D 0 6 M | 11/12 |
| // D 0 6 N | 7/00 | D 0 6 N | 7/00 |
| D 2 1 H | 19/40 | D 2 1 H | 19/40 |
| D 2 1 H | 19/42 | D 2 1 H | 19/42 |
| D 2 1 H | 19/58 | D 2 1 H | 19/58 |

F ターム (参考) 4J038 BA212 CA021 CD081 CD091 CF011 CG061 CG141 CG151 CG171 CH031
CH041 CH121 CH171 HA141 HA286 HA446 HA526 HA536 KA08 MA08
MA10
4L031 BA20 CA00 DA00
4L033 AC04 BA00 BA01 CA18 CA19 DA06
4L055 AG12 AG17 AG18 AG26 AG27 AG51 AG63 AG71 AG76 AG89
AG97 AH02 AH23 AH37 AH50 AJ04 BE08 EA16 EA20 EA32
FA19 GA23